第 49 卷第 5 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 5
2021 年 5 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　May，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200174

一维氧化锌基复合脱硫剂的制备及其脱硫性能

李双林[1]，王钰佳[1]，康　蕾[1]，王海彦[1]，韩　冰[2]

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院，辽宁 抚顺 113001；2. 中钢集团鞍山热能研究院有限公司，辽宁 鞍山 114044)

摘　要：采用一步复合法制备了一维复合型镍锌汽油脱硫剂，通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和 BET 比表面积法等对样品进行了表征。结果表明：采用一步复合法可将镍掺入 ZnO 的晶格中，增加了活性组分镍与 ZnO 之间的作用力，提高了活性组分镍的热力学稳定性和化学稳定性，进而有效避免了其在反应过程中的流失和再生过程中因受热而发生的聚集。同时通过控制镍量，可以使复合型镍锌脱硫剂保持有利于脱硫的一维纳米形貌，使得脱硫剂中活性组分镍更易于被还原。当镍含量为 8%时，复合型镍锌脱硫剂具有较好的脱硫性能和再生性能，脱硫率高达 99.0%，脱硫剂经过 7 次再生后，寿命仍可保持在 90 h。

关键词：脱硫剂；复合材料；氧化锌；脱硫性能；吸附剂
中图分类号：X701.3　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)05–1017–08
网络出版时间：2021–4–13



Preparation and Desulfurization Performance of One-dimensional ZnO Based Composite Desulfurizer

LI Shuanglin[1], *WANG Yujia*[1], *KANG Lei*[1], *WANG Haiyan*[1], *HAN Bing*[2]
(1. School of Petro Chemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning, China;
2. Sinosteel Anshan Research Institute of Thermo-energy Co. LTD, Anshan 114044, Liaoning, China)

Abstract: An one-dimensional $(Ni_xZn_{1-x})O$ composite desulfurizer for gasoline was prepared by an one-step composite method. The samples were characterized by X-ray diffraction, H_2-temperature programmed reduction measurement, scanning electron microscopy and BET specific surface area analysis. The results show that nickel is doped into the lattice of ZnO by the one-step compounding method, which increases the force between active component nickel and ZnO and improves the active component of nickel thermodynamic stability and chemical stability, thus effectively avoiding the loss in the process of reaction and accumulation by heating during regeneration. Also, at a certain amount of nickel, $(Ni_xZn_{1-x})O$ composite desulfurizer can maintain an one-dimensional nano-morphology that favors the reduction of active component nickel in the desulfurizer for the desulfurization. At a nickel amount of 8%, $(Ni_xZn_{1-x})O$ composite desulfurizer has better desulfurization and regeneration performances, and the desulfurization rate becomes 99.0%. The service life of desulfurizer can still maintain to be 90 h after regeneration for seven times.

Keywords: desulfurizer; composite; zinc oxide; desulfurization performance; absorber

生产超低硫的清洁汽油是我国乃至世界关心的重要研究内容之一[1–4]。由 Conoco Phillips 公司开发的 S-zorb 吸附脱硫技术凭借其脱硫效率高、辛烷值损失小等优点而备受关注[5]。在 S-Zorb 吸附脱硫剂中，ZnO 提供了高硫容，是吸附剂的主要成分；Ni 促进了硫化物的分解，是活性组分；Al_2O_3、SiO_2 是载体，用于提高机械强度和耐磨性。但是 S-Zorb 吸附脱硫技术目前仍存在以下几方面主要问题[6–8]：一是 ZnO 易与载体 Al_2O_3、SiO_2 生成铝酸锌和硅酸锌，因为铝酸锌和硅酸锌无法再生，会导致再生后的脱硫剂活性组分比例下降，影响脱硫效果，同时也会造成装置运行过程中脱硫剂的消耗增加；二是在反应和再生过程中，脱硫剂的活性组分易于流失，脱硫剂的热力学稳定性较差；三是 S-Zorb 脱硫剂的

收稿日期：2020–10–28。　修订日期：2020–12–26。
基金项目：辽宁省教育厅青年基金项目(L2017LQN008)。
第一作者：李双林(1993—)，男，硕士研究生。
通信作者：王海彦(1962—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–10–28.　**Revised date:** 2020–12–26.
First author: LI Shuanglin (1993–), male, Master candidate.
E-mail: l_shuanglin@126.com
Correspondent author: WANG Haiyan (1962–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: fswhy@126.com

制备是该工艺技术的核心，虽然 Phillips 已经对中国石化石油化工科学研究院进行了技术转让，但是脱硫剂的核心配方尚未公开，这就使得依托于 S-zorb 技术的脱硫剂国产化研发变得十分重要。

许多学者在反应吸附脱硫领域对吸附剂进行了深入的研究[9–13]。目前的研究主要集中在 ZnO 的改性上，包括结构改性、形貌改性、金属改性等。Liu 等[14]制备了多孔 ZnO，负载金属镍后制备了 Ni/ZnO 脱硫剂，通过调节 ZnO 的孔道结构来改善其脱硫性能。Bai[15]采用共聚物控制的自组装均相沉淀法合成了一种层状堆积的线球状 ZnO，将 Ni 浸渍在线球状 ZnO 上得到 Ni/ZnO 吸附脱硫剂，该吸附剂硫容量达到 189.1 mg/g，是用工业 ZnO 硫容的 6 倍以上。Zhou 等[16]采用浸渍沉淀法制备了一种 Ca 改性 NiO/ZnO-Al_2O_3-SiO_2 吸附剂，通过 Ca 改性，吸附剂的比表面积、孔体积明显增大，吸附剂表现出更好的脱硫性能。

虽然众多学者对 Ni/ZnO 脱硫剂的改性进行了深入研究，但是目前所制备的 Ni/ZnO 脱硫剂的硫容仍相对较小，活性组分易于流失和再生性能相对较差的问题仍然没有得到很好的解决，同时脱硫剂的活性也存在着较大的提升空间。因此，本研究设计采用了一步复合法制备复合型镍锌脱硫剂，通过改变镍的加入方式和加入量来提高活性组分镍的热力学稳定性和化学稳定性，从而避免其在反应过程中的流失和再生过程中因受热而发生的聚集，进而提高脱硫剂的脱硫性能。

1 实验

1.1 复合型镍锌脱硫剂的制备

称取 3 g 醋酸锌和 4 g 聚乙二醇 20 000 置于烧杯中，加入 150 mL 无水乙醇，剧烈搅拌至完全溶解后，加入一定比例硝酸镍和 6 g 氢氧化钠，搅拌 8 h。将混合溶液转移入聚四氟内衬中放入高压反应釜，120 ℃水热反应 12 h。将反应釜中得到的产物用乙醇过滤，洗涤，干燥。样品程序升温至 550 ℃焙烧 4 h，得到复合型(Ni_xZn_{1-x})O 汽油脱硫剂。改变硝酸镍的加入量重复上述方法，得到的脱硫剂依次记为：样品 A~样品 D，其中 Ni 含量分别为 4%(质量分数)、8%、12%、16%。活性组分镍的含量由式(1)计算所得，

$$x=\frac{m(\mathrm{NiO})}{m(\mathrm{NiO})+m(\mathrm{ZnO})} \tag{1}$$

式中：x 为镍的质量分数，%；m 为物质的质量，g。

1.2 纯 ZnO 纳米线的制备和负载型 Ni/ZnO 汽油脱硫剂的制备

称取 3 g 醋酸锌和 4 g 聚乙二醇 20 000 置于烧杯中，加入 150 mL 无水乙醇，剧烈搅拌至完全溶解后，加入 6 g 氢氧化钠，搅拌 8 h。将混合溶液转移入聚四氟内衬中放入高压反应釜，120 ℃水热反应 12 h。将反应釜中得到的产物用乙醇过滤，洗涤，干燥。样品程序升温至 550 ℃焙烧 4 h，得到纯 ZnO 样品。采用等体积浸渍法将硝酸镍负载到 ZnO 样品上，控制镍负载量为总质量的 8%，样品程序升温至 550 ℃焙烧 4 h，得到负载型 Ni/ZnO 汽油脱硫剂 E。

1.3 脱硫剂反应吸附脱硫性能评价

将 5 mL 经压片后制备的 20~40 目脱硫剂颗粒置于固定床反应器内，反应装置通入一定压力氢气后升温，温度稳定后计时还原，还原完成开始进料，原料是由正庚烷-噻吩配制的模拟油(硫含量 100×10^{-6})，在温度、压力、体积空速和氢油比分别为 320 ℃、0.8 MPa、6 h^{-1} 和 60:1 的反应条件下进行脱硫实验，采用 WK-2B 型微 Coulomb 仪检测原料和产物中的硫含量，计算脱硫率，考察脱硫剂脱硫性能。

1.4 脱硫剂硫容的计算

每隔一段时间取样，记录样品的硫质量浓度，绘制成脱硫曲线，由式(2)计算硫容。

$$S_c=\frac{c_0\times v_0\times\sum x_it_i}{m} \tag{2}$$

式中：S_c 为脱硫剂的硫容，mg/g；c_0 为反应器入口模拟油硫含量，mg/L；v_0 为汽油流速，L/h；x_i 为第 i 次取样间隔的平均脱硫率，%；t_i 为第 i 次取样的时间间隔，h；m 为脱硫剂的质量，g。

1.5 脱硫剂表征

采用日本理学公司的 D/max-RB 型 X 射线衍射仪对样品进行晶相结构测定，Cu-K_α 辐射源，管电压 40 kV，管电流 100 mA。采用美国 Quantachrome 公司 ChemStar 化学吸附仪对样品进行程序升温还原(TPR)测试。采用日本日立 8010 型场发射扫描电子显微镜(SEM)进行晶体形貌表征。采用美国 Micromeritics ASAP-2010 型吸附仪对晶体的 N_2 吸附–脱附等温线进行表征，采用 BET 法计算晶体的比表面积。采用华东分析仪器厂 DL-2B 微库伦测硫仪测量油品的硫含量。

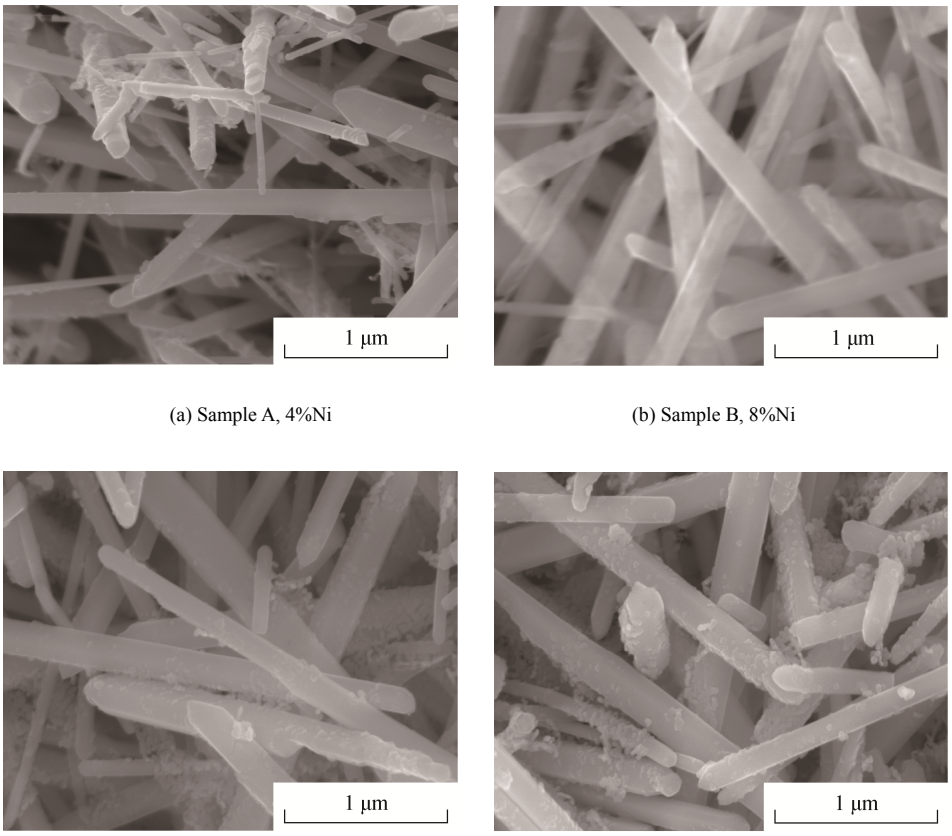
2 结果与讨论

2.1 复合型一维纳米形貌镍锌脱硫剂的构建

将复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂制备成一维纳米结构能够有效提高脱硫剂的脱硫性能和再生性能[17]。

一维纳米材料因其在径向处于纳米级(具有纳米材料的微观特性)，纵向上又处于微米级(具有体相材料的宏观特性)，所以作为催化剂材料，其在保有纳米材料高催化活性的同时又兼具了体相材料的宏观特性——较好的耐磨性和机械强度[18]。因此，将复合型$(Ni_xZn_{1-x})O$ 脱硫剂构建成一维纳米结构，能够在提高脱硫活性的同时，又改善了其热力学稳定性和机械性能。

图 1 为一步复合法制备的不同镍量的$(Ni_xZn_{1-x})O$脱硫剂的 SEM 照片。由图 1 可知，当 Ni 量为 4%和 8%时，样品呈现均匀的一维纳米线状结构，长度为 3~4 μm，直径为 200~300 nm。



(a) Sample A, 4%Ni　　(b) Sample B, 8%Ni

(c) Sample C, 12%Ni　　(d) Sample D, 16%Ni

图 1　复合型$(Ni_xZn_{1-x})O$ 脱硫剂的 SEM 照片

Fig. 1　SEM images of composite $(Ni_xZn_{1-x})O$ desulfurizer

一维纳米线状脱硫剂的形貌受 ZnO 形貌的控制，ZnO 纳米线的形成过程主要经历溶解、成核、生长 3 个阶段[19]。生长过程是 ZnO 纳米线合成的控制步骤，在生长过程中极性生长单元$[Zn(OH)_4]^{2-}$的负电性导致了 ZnO 各个晶面的生长速率不同，进而导致 ZnO 晶体择优沿 *c* 轴方向生长，形成了一维纳米线状结构。采用一步复合法添加 Ni^{2+}之后，Ni^{2+}在 ZnO 纳米线的形成过程中掺入到了 ZnO 的晶格当中，当镍量较少时，镍的添加不会改变 ZnO 原有的形貌。

当溶液中的 Ni 量由 8%增加至 12%时，由图 1c 和图 1d 可以看出，样品一维纳米线状结构的纵向长度与径向长度虽然并未发生明显变化，但是开始出现六角形薄片状结构，而且随着镍量的增加，片状结构明显增多。

为了探究片状结构的组成，对样品 C 中的薄片状结构取点，进行了元素分析，结果见图 2。从图 2 可见，薄片状结构主要含有镍元素并没有锌元素，因此推断薄片状结构的主要成分为 NiO。片状 NiO 的出现主要是因为当溶液中的 Ni 量超过一定量后，过量的 Ni 无法与 ZnO 复合形成一维纳米线状化合物，而只能单独以 NiO 片状结构存在。综上所述，在构建一维纳米结构的前提下，复合型$(Ni_xZn_{1-x})O$脱硫剂的 Ni 量不宜超过 8%。

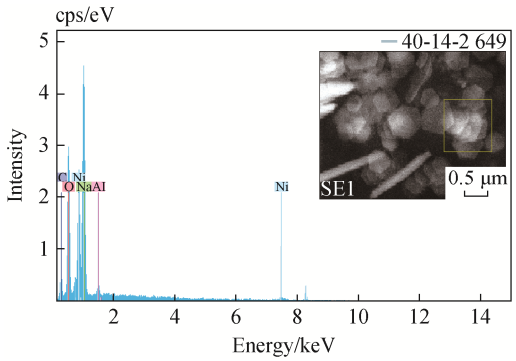


图 2 镍含量为 12%的复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂的 SEM 面分布

Fig. 2 SEM surface distribution of composite (Ni_xZn_{1-x})O desulfurizer with 12% nickel content

2.2 镍的加入方式以及含量对复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂晶体结构的影响

图 3 为复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂及负载型 Ni/ZnO 脱硫剂的 XRD 谱。将其与 JCPDS 标准卡片对照发现，5 个样品均在 2θ=31.7°、34.3°、36.2°、47.5°、57.0°、62.7°、66.4°、67.8°、69.0°处出现了对应六方铅锌矿 ZnO(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)晶面的特征衍射峰(JCPDS-36-1451)；均在 2θ=37.15°和 2θ=43.23°处出现了对应 NiO 的特征峰(JCPDS-47-1049)，且随着 Ni 量的增加，NiO 特征峰的强度越来越强；而当 Ni 量增加为 12%和 16%时，样品在 2θ=14.6°(JCPDS01-072-2666)处出现了对应 NiZn 合金的特征衍射峰，这说明当溶液中的 Ni 量超过 8%后，过量的 Ni 与 ZnO 结合形成了新的化合物。文献报道[20–21]NiZn 合金的形成会使脱硫剂的硫容下降，而且其不易再生，因此采用一步复合法制备复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂时，Ni 量不宜超过 8%。根据 Bragg 方程对样品的晶胞参数进行计算，结果见表 1。复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂(A～D)的晶胞参数均小于纯 ZnO 样品的晶胞参数，这说明活性组分镍掺杂到了 ZnO 的晶格当中，这是因为 Ni^{2+}(0.069 nm)半径小于 Zn^{2+}(0.074 nm)半径[22–23]，随着 ZnO 晶格中掺杂的 Ni^{2+}的增加，会导致样品的晶胞收缩；而负载型 Ni/ZnO 脱硫剂的晶胞参数较纯 ZnO 样品的晶胞参数没有明显变化，这说明采用负载的方式制备的脱硫剂活性组分镍未掺杂到了 ZnO 晶格当中。晶格的掺杂能够增加活性组分与 ZnO 之间的作用力[24]，适当增加活性组分与 ZnO 之间的作用力能够有效提高活性组分的热力学稳定性和化学活性。在 S-Zorb 工艺的反应和再生过程中，恰好存在脱硫剂的活性组分易于流失的问题，因此采用一步复合法制备的复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂具有更大的优势。

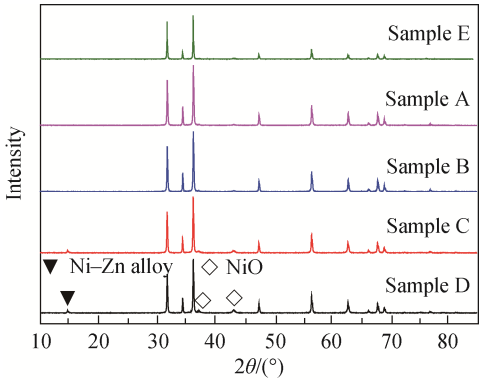


图 3 负载型 Ni/ZnO 脱硫剂和复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂的 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectra of supported Ni/ZnO desulfurizer and composite (Ni_xZn_{1-x})O desulfurizer

表 1 样品的晶胞参数

Table 1 Cell parameters of the samples

Sample No.	*a*/nm	*b*/nm	*c*/nm
A	0.325 16	0.325 16	0.521 12
B	0.324 44	0.324 44	0.519 99
C	0.324 34	0.324 34	0.518 52
D	0.324 39	0.324 39	0.517 80
E	0.325 34	0.325 34	0.521 31
ZnO	0.325 31	0.325 31	0.521 30

2.3 镍的加入方式以及含量对复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂还原温度的影响

5 个样品的 H_2-TPR 如图 4 所示。从图 4 可以看到 2 个明显的耗氢峰，第 1 个耗氢峰温度范围在 325~490 ℃，此峰对应 NiO 组分的还原峰[25]。复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂在此温度区间的耗氢峰所对应的的最高温度值均在 420~430 ℃之间，均高于纯 NiO 最大标准耗氢 338 ℃[26]，这说明活性组分镍与 ZnO 之间发生了一定程度的相互作用，而且随着 Ni 量的增加，最大耗氢峰向高温偏移；当 Ni 量为 16%时，最大标准耗氢峰出现在 432 ℃，这说明镍量越多，活性组分镍与 ZnO 之间的相互作用越强；活性组分与 ZnO 之间的作用力不宜过大也不宜过小，作用力太大，会阻碍脱硫剂在还原过程中活性组分镍的还原，从而影响脱硫性能。因此，在制备复合型(Ni_xZn_{1-x})O

脱硫剂时，镍量要控制在一个合理的范围之内。

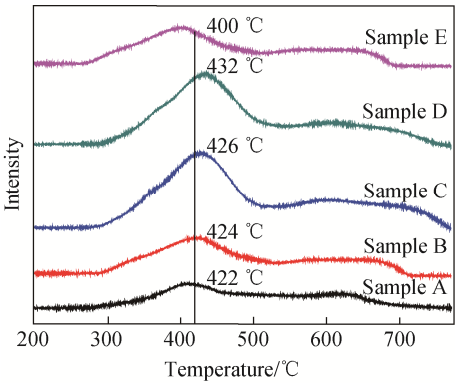


图 4　负载型 Ni/ZnO 脱硫剂和复合型$(Ni_xZn_{1-x})O$ 脱硫剂的 H_2-TPR 曲线

Fig. 4　H_2-TPR curves of supported Ni/ZnO desulfurizer and composite$(Ni_xZn_{1-x})O$ desulfurizer

负载型 Ni/ZnO 脱硫剂(E)在此温度区间的耗氢峰所对应的的最高温度值在 400 ℃左右，明显低于复合型$(Ni_xZn_{1-x})O$ 脱硫剂，并且与纯 NiO 最大标准耗氢值较为接近，这说明采用负载的方式制备脱硫剂，活性组分镍与 ZnO 之间的作用力较弱，作用力太弱，活性组分容易流失，降低脱硫剂的脱硫活性[27]。

第 2 个耗氢峰是 1 个宽峰，温度范围在 500~720 ℃，此峰对应 ZnO 组分的还原峰[28]。ZnO 在此温度区间的耗氢量较小，这说明大部分 ZnO 未被还原，耗氢峰只是表面的 ZnO 被还原所形成的。由此得出，吸附剂中的活性组分镍较组分 ZnO 更易于被还原，因此在还原的过程中，可以通过控制还原温度的方式实现脱硫剂中活性组分单组分的还原，同时通过改变镍的加入方式和控制镍量来实现活性组分镍与 ZnO 之间的作用力调节，从而提高脱硫剂的脱硫活性。从图 4 可知，采用一步复合的方式制备脱硫剂，且镍量不超过 8%，有利于脱硫剂脱硫反应的进行和脱硫活性的提高。

2.4　镍的加入方式以及含量对复合型$(Ni_xZn_{1-x})O$脱硫剂表面结构的影响

图 5 为复合型$(Ni_xZn_{1-x})O$ 脱硫剂的 N_2 吸附-脱附等温线。由图 5 可见，在吸附过程中，样品的 N_2 吸附量随着压力的增加呈现相同的变化规律，当压力较低时，N_2 的吸附量较少，没有明显的拐点。但是，随着压力的增高，N_2 的吸附量迅速增加，在相对压力为 0.45～0.95 时，样品均出现 H_3 型滞后环，其比表面积和孔容、孔径的计算结果列于表 2。

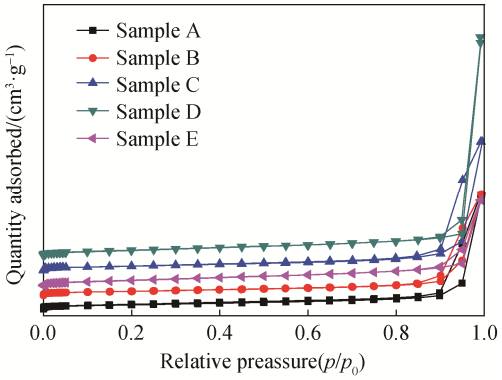


图 5　负载型 Ni/ZnO 脱硫剂和复合型$(Ni_xZn_{1-x})O$ 脱硫剂的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 5　N_2 adsorption-desorption isotherms of supported Ni/ZnO desulfurizer and composite $(Ni_xZn_{1-x})O$ desulfurizer

表 2　负载型 Ni/ZnO 脱硫剂和复合型$(Ni_xZn_{1-x})O$ 脱硫剂的比表面积、孔容、孔径数据

Table 2　Specific surface area, pore volume and pore diameter of supported Ni/ZnO desulfurizer and composite $(Ni_xZn_{1-x})O$ desulfurizer

Sample No.	Specific surface area/($m^2·g^{-1}$)	Pore volume/($cm^3·g^{-1}$)	Pore diameter/nm
A	38.52	0.675	0.630 0
B	37.43	0.636	0.633 0
C	33.18	0.603	0.634 3
D	31.23	0.595	0.632 3
E	28.56	0.563	0.629 3

从表 2 可知：当复合型$(Ni_xZn_{1-x})O$ 脱硫剂的镍含量为 4%和 8%时，脱硫剂的比表面积、孔体积差别不大，说明镍含量的增加并没有显著改变脱硫剂的表面结构；但是当镍含量增加为 12%和 16%时，脱硫剂的比表面积、孔体积有所减小。这是因为随着复合型$(Ni_xZn_{1-x})O$ 脱硫剂中 Ni 量的增加，在 ZnO 表面出现了聚集的 NiO 薄片和颗粒，导致样品比表面积和孔体积的减小。较小的比表面积不易于活性组分的分散，同时不利于含硫分子的吸附、扩散和传递[29–31]，因此复合型$(Ni_xZn_{1-x})O$ 纳米线脱硫剂的 Ni 量不宜超过 8%。

对于负载型Ni/ZnO脱硫剂，与复合型脱硫剂相比，其比表面积、孔体积、孔径都较小，这主要是因为负载型Ni/ZnO脱硫剂在负载金属活性组分镍

以及二次焙烧的过程中造成了一定程度的表面结构破坏，样品比表面积和孔体积的减小不利于其脱硫性能的提高。

2.5 复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂脱硫性能

复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂和负载型 Ni/ZnO 脱硫剂的脱硫性能如图 6 所示。由图 6 可知，5 种脱硫剂在反应时间达到 10 h 后，脱硫率基本稳定。从图 6 还可以看出，相同镍投料量的负载型 Ni/ZnO 脱硫剂的脱硫率明显低于复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂(B)的脱硫率，这说明镍的加入方式对脱硫剂的脱硫性能有着重要影响。采用一步复合法制备脱硫剂，活性组分镍掺入到了 ZnO 的晶格当中，增加了活性组分镍与 ZnO 之间的作用力，使得复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂具有了更好的脱硫活性和稳定性。

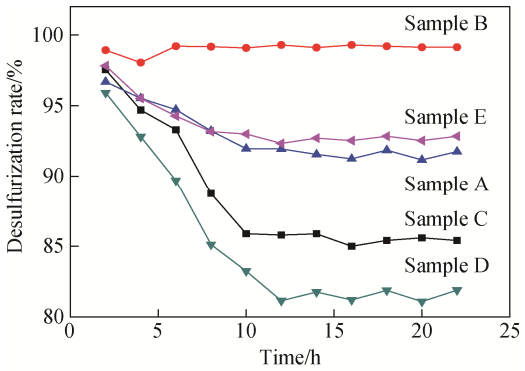


图 6 负载型 Ni/ZnO 脱硫剂和复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂的脱硫曲线

Fig. 6 Desulfurization curves of supported Ni/ZnO desulfurizer and composite (Ni_xZn_{1-x})O desulfurizer

复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂，含 Ni 量为 4%和 8%时，平均脱硫率分别为 92.5%和 99.0%，可见随着复合 Ni 量的增加，复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂的平均脱硫率增大。这是因为在脱硫过程中，Ni 量的增加，使得脱硫的活性位增多，更有利于噻吩的吸附和氢解；但是当 Ni 量由 8%增加到 16%时，脱硫剂的平均脱硫率反而下降为 86.3%，可见复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂的脱硫率并不是完全与复合的 Ni 量呈正比关系，这是因为当复合 Ni 量大于 8%时，样品不再是均一的纳米线状结构。一维线状结构的破坏很大程度上影响了 H_2S 的吸附和扩散，同时结合 N_2 吸附-脱附等温线可知，片状结构 NiO 的生成，使样品的比表面积减小，比表面积的减小导致了脱硫剂在吸附过程中暴露出的活性位点减少，进而有效脱硫面积减小。同时当 Ni 量大于 8%时，生成了不利于脱硫反应的 NiZn 合金。因此，在制备复合型(Ni_xZn_{1-x})O 纳米线脱硫剂时，选择的 Ni 量为 8%。

2.6 复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂再生性能

将复合型(Ni_xZn_{1-x})O 纳米线脱硫剂在 550 ℃，焙烧时间为 5 h 的条件下进行再生，再生后的脱硫剂进行脱硫实验，每间隔 5 h 取 1 次样，测定脱硫率；当脱硫率稳定在 95%时，记录此时的反应时间，定义为催化剂的寿命；根据式(2)进行硫容计算，结果如图 7 所示。复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂经过 1 次焙烧后，其寿命由 290 h 下降到 240 h，仅缩短了 17%，硫容仅由 240.57 mg/g 下降到 196.23 mg/g。同时经过 7 次再生后，其寿命仍可保持在 90 h，这说明复合型(Ni_xZn_{1-x})O 纳米线脱硫剂具有优异的再生性能。这主要是由于复合型(Ni_xZn_{1-x})O 纳米线脱硫剂的一维纳米线结构，即保留了纳米粒子的小尺寸效应(直径纳米级)，具有较高的催化反应活性；同时还引入了体相材料的宏观特性(长度微米级)，有效避免了脱硫剂在再生过程中的磨损和烧结。

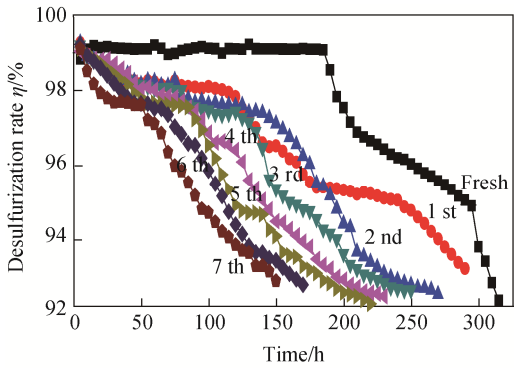


图 7 8%镍量的复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂的重复使用性能

Fig. 7 Reusability of (Ni_xZn_{1-x})O composite desulfurizer with 8% nickel

3 结论

1) 当镍含量为 8%时，脱硫剂呈均匀线性结构。

2) 一维纳米结构的复合型(Ni_xZn_{1-x})O 脱硫剂纵向长度处于微米级，使其具有了宏观材料的力学特性，提高了其作为纳米脱硫剂的力学性能和热稳定性，使其在保有较高脱硫活性的同时，又具有了较好的重复使用性能，经过 7 次再生后，脱硫剂寿命仍可保持在 90 h。

3) 采用一步复合的方法，活性组分镍掺杂到了

ZnO 的晶格中，这使得活性组分镍与 ZnO 之间的相互作用力增加，使活性组分镍的反应活性提高，从而使得复合型$(Ni_xZn_{1-x})O$ 脱硫剂的脱硫性能明显高于负载型 Ni/ZnO 脱硫剂的脱硫性能，其脱硫率高达 99.0%。

参考文献:

[1] 刘畅, 梁家林, 高晓冬. FCC 原料加氢预处理生产超低硫汽油技术措施综述[J]. 化工进展, 2016, 35(S1): 87–92.
LIU Chang, LIANG Jialin, GAO Xiaodong. Chem Ind Eng Prog(in Chinese), 2016, 35(S1): 87–92.

[2] MAHSHID Z, MOHAMMAD H E, ELAHEH K G. Photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene by C/TiO_2 @MCM-41 nanoparticles under visible light and mild conditions[J]. Rsc Adv, 2015, 5(44): 34652–34662.

[3] HE M, LI Y X, ZHANG J, et al. Desulfurization of gasoline by condensation of thiophenes with formaldehyde in a biphasic system using aqueous phase of acids[J]. Chin J Chem Eng, 2016, 25(2): 166–170.

[4] LI X, SONG H, CHANG Y. Study of isothermal equilibrium, kinetics and thermodynamics of adsorptive desulfurization on synthesized Cu I Y III Y zeolite[J]. Chin Petrol Proc Petrochem Technol, 2018, 20(2): 24–33.

[5] LONG J, LIN W, DAI Z Y. From Detailed Desulfurization Mechanism to Successful Commercial Application Ⅰ.Features and Advantages of S Zorb Technology[J]. Acta Petrol Sin(Petrol Process Section), 2015, 31(1): 1–6.

[6] 周广林, 张国宾, 李芹, 等. (Ni_xZn_{1-x})O-Al2O3-SiO2 汽油脱硫吸附剂的再生[J]. 石油化工, 2016, 45(3): 305–310.
ZHOU Guanglin, ZHANG Guobin, LI Qin, et al. Petrochem Tech (in Chinese), 2016, 45 (3): 305–310.

[7] 陈逸斐, 冀德坤, 丁福臣, 等. 粘结组分对脱硫剂脱硫性能及机械强度的影响[J]. 石油化工高等学校学报, 2016, 29(2): 18–22+48.
CHEN Yifei, JI Dekun, DING Fuchen, et al. J Petrochem Eng Higher Ed(in Chinese), 2016, 29(2): 18–22+48.

[8] 华炜. S-Zorb 吸附剂及其工艺进展[J]. 中外能源, 2013, 18(3): 70–78.
HUA Wei. Chin Foreign Energy(in Chinese), 2013, 18(3): 70–8.

[9] LIU Y, WANG H, LIU Y, et al. Reactive adsorption desulfurization on Cu/ZnO adsorbent: Effect of ZnO polarity ratio on selective hydrogenation[J]. Sino-global Energy, 2017, 31(9): 9930–9938.

[10] KAMARDIN I L K, AINUDDIN A R . Studies on effect of zinc oxide (ZnO) nanostructures morphology by modification of sol-gel solution[J]. Adv Mater Res, 2015, 1125: 106–110.

[11] 张露露, 柳云骐, 赵晋翀, 等. Cu 改性吸附脱硫剂的表征及其脱硫性能[J]. 石油学报(石油加工), 2016, 32(1): 181–186.
ZHANG Lulu, LIU Yunqi, ZHAO Jinzhong, et al. Acta Petrol Sin (in Chinese), 2016, 32(1): 181–186.

[12] 王泽鑫, 上官炬, 刘艳霞, 等. 转化吸收型氧化锌基脱硫剂脱除 H_2S 和 COS 性能[J]. 精细化工, 2018, 35(12): 50–56+64.
WANG Zexin, SHANG Guanju, LIU Yanxia, et al. Fine Chem(in Chinese), 2018, 35(12): 50–56+64.

[13] 安长胜, 李巧玲, 张昭, 等. NiO-ZnO/Al_2O_3-SiO_2吸附剂的结构与脱硫性能研究[J]. 能源化工, 2015(1): 16–20.
AN Changsheng, LI Qiaolin, ZHANG Zhao, et al. Energy Chem Ind(in Chinese), 2015(1): 16–20.

[14] LIU Y Q, SHE N N, ZHAO J C, et al. Fabrication of hierarchical porous ZnO and its performance in (NixZn1-x)O reactive-adsorption desulfurization[J]. Petrol Sci, 2013, 10(4): 589–595.

[15] BAI P, LIU B W, WU P P, et al. Remarkably high performance of clew-like ZnO superstructure in reactive adsorption desulfurization[J]. Energy Fuels, 2017, 60(10): 1–10.

[16] ZHOU N N, JU F, GAO S, et al. Reactive adsorption desulfurization of gasoline over shaped Ca-doped NiO/ZnO-Al_2O_3-SiO_2 adsorbents[J]. J East China Univ Sci Technol(Nat Sci Ed), 2016, 42(05): 630–638.

[17] GUPTA M, HE J, NGUYEN T, et al. Nanowire catalysts for ultra-deep hydro-desulfurization and aromatic hydrogenation[J]. Appl Catal B Environ, 2016, 180: 246–254.

[18] 胡磊. 金属纳米线材料的合成及其在催化领域的应用[D]. 苏州大学, 2012.
HU Lei. Synthesis of metal nanowire materials and its application in the field of catalysis(in Chinese, dissertation). Soochow University, 2012.

[19] CHEN L L, LI X D, QU L L, et al. Facile and fast one-pot synthesis of ultra-long porous ZnO nanowire arrays for efficient dye-sensitized solar cells[J]. J Alloys Compds, 2014, 586(4): 766–772.

[20] BEZVERKHYY I, SAFONOVA O V, AFANASIEV P, et al. Reaction between thiophene and Ni nanoparticles supported on SiO_2 or ZnO: In situ synchrotron X-ray diffraction study[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(39): 17064–17069.

[21] HUANG L C, YAN L, TANG M X, et al. Effect of pretreatment on the adsorption performance of NiZnO adsorbent for dibenzothiophene desulfurization[J]. ACS Omega, 2018, 3(12): 18967–18975.

[22] BAZIN Dominique, CARPENTIER Xavier, BROCHERIOU Isabelle, et al. Revisiting the localisation of Zn^{2+} cations sorbed on pathological apatite calcifications made through X-ray absorption spectroscopy[J]. Biochimie, 2009, 91(10): 1294–1300.

[23] YASUHIKO Takeda, HOM Nath Luitel, SHINTARO Mizuno, et al. Broadband-sensitive upconverters co-doped with Er^{3+} and Ni^{2+} for crystalline silicon solar cells[C]//SPIE Optics + Photonics for Sustainable Energy. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series, 2016.

[24] 王桂茹. 催化剂与催化作用(第四版)[M]. 辽宁大连: 大连理工大学出版社, 2015: 108–109

WANG Guiru. Catalysts and Catalysis (4th Ed.)(in Chinese). Dalian, liaoning: Dalian University of Techonology, 2015: 108–109.

[25] 孔爱华. (Ni_xZn_{1-x})O 吸附剂反应吸附脱硫性能的研究[D]. 天津大学, 2013.
KONG Aihua. Study on the adsorption and desulfurization performance of (Ni_xZn_{1-x})O adsorbent(in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin university, 2013.

[26] HUANG L C, GE H, YAN L. Desulfurization of diesel over (Ni_xZn_{1-x})O adsorbent prepared by coprecipitation[J]. Rus J Appl Chem, 2018, 91(5): 833–838.

[27] 李翠清, 孙桂大, 李成岳, 等. 新型磷化钨催化剂加氢脱氮及活化性能研究[J]. 石油炼制与化工, 2005, 36(1): 32–36.
LI Cuiqing, SUN Guida, LI Chengyue, et al. Pet Process Petrochem(in Chinese), 2005, 36(1): 32–36.

[28] 陈纬成. S Zorb 反应吸附脱硫剂的制备、表征、动力学及再生能力的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2018.
CHEN Weicheng. The Study on preparation, characterization, kinetics and regeneration ability of S Zorb reactive adsorption desulfurization adsorbent(in Chinese, dissertation). Shanghai: East China University of Science and Technology, 2018.

[29] YONG Q, FENG O Y. Fabrication of TiO_2 hierarchical architecture assembled by nanowires with anataseTiO_2(B) phase-junctions for efficient photocatalytic hydrogen production[J]. Appl Surface Sci, 2017, 403: 691–698.

[30] OH W D, LEI J X, HU X, et al. Influence of surface morphology on the performance of nanostructured ZnO-loaded ceramic honeycomb for syngas desulfurization[J]. Fuel, 2018, 211: 591–599.

[31] LEI C S, PI M, XU D F, et al. Fabrication of hierarchical porous ZnO-Al_2O_3 microspheres with enhanced adsorption performance[J]. Appl Surface Sci, 2017, 426: 360–368.